

纳米碳酸钙表面改性沸石对模拟蔗汁中酚酸的吸附性能

Study on the adsorption properties of nano-calcium carbonate surface modified zeolite to phenolic acid in simulated cane juice

柳富杰 黄释慧 潘莉莉

LIU Fujie HUANG Shihui PAN Lili

(广西科技师范学院食品与生化工程学院, 广西 来宾 546119)

(College of Food and Biochemical Engineering, Guangxi Science and Technology Normal University, Laibin, Guangxi 546119, China)

摘要:目的:探讨纳米碳酸钙改性沸石($\text{CaCO}_3 @ \text{ZL}$)对模拟蔗汁中酚酸的吸附性能及其机理。方法:以沸石(ZL)为支撑骨架,通过共沉淀法在沸石表面负载纳米碳酸钙制备纳米碳酸钙改性沸石($\text{CaCO}_3 @ \text{ZL}$)并用于模拟蔗汁中酚酸的吸附。利用 X-衍射(XRD)和红外光谱(FTIR)对改性前后的沸石进行表征,通过静态吸附试验和动力学模型拟合研究 $\text{CaCO}_3 @ \text{ZL}$ 对酚酸的吸附特性。结果:改性过程成功地在沸石表面负载纳米碳酸钙制备出 $\text{CaCO}_3 @ \text{ZL}$ 。 $\text{CaCO}_3 @ \text{ZL}$ 相对于未改性的 ZL 对酚酸的吸附量提高了 40.34%,在 600 min 达到吸附平衡; $\text{CaCO}_3 @ \text{ZL}$ 对酚酸的吸附过程符合 Freundlich 等温吸附模型和准二级吸附动力学模型,经过 5 次再生后 $\text{CaCO}_3 @ \text{ZL}$ 对酚酸仍可以保持初次吸附量的 80.39%。结论: $\text{CaCO}_3 @ \text{ZL}$ 对模拟蔗汁的吸附过程速率主要为多分子层吸附和化学吸附控制, $\text{CaCO}_3 @ \text{ZL}$ 具有良好的再生性能,可用于蔗汁中酚酸的去除。

关键词:沸石;纳米碳酸钙;共沉淀法;吸附;酚酸;蔗汁

Abstract: Objective: This study aimed to explore the adsorption performance and mechanism of phenolic acids in simulated sugarcane juice by nano-calcium carbonate modified zeolite ($\text{CaCO}_3 @ \text{ZL}$). **Methods:** Using zeolite as the supporting framework, a co-precipitation technique was utilized to create

nano-calcium carbonate modified zeolite ($\text{CaCO}_3 @ \text{ZL}$), which was then employed to simulate the adsorption of phenolic acids in sugarcane juice. Using X-ray diffraction (XRD) and infrared spectroscopy (FTIR), the zeolite's characteristics were examined both before and after alteration. The kinetic model fitting of $\text{CaCO}_3 @ \text{ZL}$ and static adsorption studies were also conducted. The properties of phenolic acids were studied during adsorption. **Results:** XRD and FTIR characterization results indicate that the modification process successfully prepared nano-calcium carbonate loaded on the surface of zeolite $\text{CaCO}_3 @ \text{ZL}$. Comparing the adsorption test results of $\text{CaCO}_3 @ \text{ZL}$ to those of the unmodified ZL, the adsorption capacity of phenolic acids increased by 40.34%, with adsorption equilibrium at 600 minutes. The fitting results showed that the adsorption process followed the Freundlich isotherm adsorption model and quasi-second-order adsorption kinetics model. After 5 regenerations $\text{CaCO}_3 @ \text{ZL}$ still maintains 80.39% of the initial adsorption amount of phenolic acid. **Conclusion:** The adsorption process rate of $\text{CaCO}_3 @ \text{ZL}$ on simulated sugarcane juice is mainly controlled by multi-molecular layer adsorption and chemical adsorption. $\text{CaCO}_3 @ \text{ZL}$ has good regeneration performance and can be used for the removal of phenolic acids in sugarcane juice.

Keywords: zeolite; nano calcium carbonate; coprecipitation; adsorption; phenolic acid; sugarcane juice

基金项目:广西自然科学基金青年科学基金项目(编号:2022GXNSFBA035617);广西糖资源工程技术研究中心(编号:桂科 AD16450040);广西高校制糖工程综合技术重点实验室(编号:桂教科研[2016]6号)

作者简介:柳富杰,男,广西科技师范学院讲师,硕士。

通信作者:潘莉莉(1987—),女,广西科技师范学院工程师,硕士。

E-mail: pll0309@163.com

收稿日期:2023-02-01 **改回日期:**2023-11-01

蔗汁中含有大量的酚类物质,这些酚类物质在制糖过程中部分由于酶促反应被氧化生成深色物质,部分与蔗汁中的铁离子结合形成深色的络合物,这些深色物质是使得糖制品色值升高的主要因素^[1-3]。目前,中国甘蔗制糖工业主要通过碳酸澄清法和亚硫酸澄清法脱色以提高糖制品的质量^[4-5]。亚硫酸法在使用过程中需要

在蔗汁中加入二氧化硫,容易造成成品糖中含硫化化合物的残留^[6],影响成品糖质量^[7]。碳酸澄清法在使用过程中形成大量的碳酸钙,这些碳酸钙经过一次使用后会形成大量难以重复利用的碱性滤泥,对环境造成了巨大的压力^[6-7]。因此,近年来国内外的相关研究主要集中在开发无硫、高效和绿色的糖用澄清剂^[3-7],开发新型的高效且环境友好的糖用澄清剂成为该领域研究热点。

沸石具有储量丰富、来源集中且成本低等优点,是常用的吸附剂之一^[8]。目前沸石主要用于重金属和染料的吸附,在蔗汁脱色领域研究不多^[8-9]。碳酸钙在自然界中广泛分布,是制糖产业常用的脱色剂之一^[4, 10-11]。制糖企业通过在蔗汁中加入二氧化碳和石灰乳直接形成大量的碳酸钙对酚类色素进行吸附、过滤后作为废弃物直接舍弃,这种方式对碳酸钙利用率不高且对环境造成巨大压力^[3-7]。纳米碳酸钙表面有丰富的羟基使其具有良好的亲水性,兼之具有很大的比表面积,是一种良好的吸附材料^[12]。但纳米碳酸钙由于颗粒较小难以独立稳定存在,且进入水中难以回收,缺乏单独作为吸附剂直接使用的可行性。研究拟以沸石为支撑骨架,通过共沉淀法在其表面负载纳米碳酸钙,用于蔗汁中酚类物质的吸附。目前对于纳米碳酸钙表面改性沸石对酚酸的吸附研究还未见报道。

研究拟采用共沉淀法在沸石表面负载纳米碳酸钙,制备纳米碳酸钙沸石复合材料,并通过吸附试验对碳酸钙沸石复合材料吸附酚酸的特性进行研究,以期对纳米碳酸钙沸石复合材料在蔗汁脱色领域提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

沸石、氯化钙:分析纯,天津市大茂化学试剂厂;

碳酸钠:纯度>99.8%,天津市光复科技发展有限公司;

福林酚:上海麦克林生化科技有限公司;

没食子酸:纯度>98%,阿达玛斯(adamas)试剂有限公司;

氢氧化钠:分析纯,西陇科学股份有限公司;

白砂糖:一级,市售;

台式恒温振荡器:TS-100B型,常州光启试验仪器有限公司;

pH计:PHS-3C型,上海智光仪器仪表有限公司;

分光光度计:722S型,上海菁华科技仪器有限公司;

集热式磁力加热搅拌器:DF-101S型,金坛市医疗仪器厂;

傅立叶红外光谱:Bruker ALPHA型,德国布鲁克仪器有限公司;

X-射线衍射仪:UltimaIV型,日本理学株式会社。

1.2 试验方法

1.2.1 酚酸含量检测 甘蔗汁中含糖量通常在10%~16%,其中还含有果胶质、葡聚糖、淀粉、蛋白质和灰分等杂质。为减少其他因素对吸附过程的影响,以蔗汁中的主要酚酸成分——没食子酸代表蔗汁中的酚酸,通过在12%的蔗糖溶液中加入不同浓度的没食子酸配制成模拟蔗汁并用于吸附试验。

配制不同浓度的没食子酸蔗糖溶液,用移液枪分别移取1 mL到比色管中,取5 mL 10%的福林酚溶液加入到比色管中,摇匀后常温静置3~8 min,然后加入4 mL质量浓度为7.5 g/100 mL的碳酸钠溶液,摇匀后于25℃水浴1 h。显色后在765 nm的波长下用分光光度计测定各质量浓度梯度对应的吸光度^[13-14]。经过拟合得到没食子酸质量浓度(c)和对应吸光度(A)的标准曲线: $A = 0.009\ 6c + 0.056$ 。

1.2.2 纳米碳酸钙改性沸石制备 称取10.00 g沸石(ZL)分散于250 mL浓度为0.2 mol/L的氯化钙溶液中,搅拌60 min。然后缓慢滴加100 mL浓度为0.025 mol/L的碳酸钠溶液,滴加过程中保持搅拌。静置2 h后通过去离子水和乙醇各洗涤3次后于60℃烘干8 h,过筛即得纳米碳酸钙改性沸石($\text{CaCO}_3@ZL$)。

1.2.3 $\text{CaCO}_3@ZL$ 等电点测定 参考文献^[13],并稍加修改:配制浓度为0.01 mol/L, pH分别为3.0~11.0的NaCl溶液。分别在不同的锥形瓶中加入体积为20 mL、不同pH的NaCl溶液,并分别加入0.06 g $\text{CaCO}_3@ZL$,于30℃、150 r/min条件下振荡48 h。振荡结束后测定NaCl溶液的最终pH。

1.2.4 溶液pH值对酚酸吸附效果的影响 配制一系列pH为3.0~11.0的酚酸蔗糖溶液(质量浓度为50 mg/L)。取不同pH值的酚酸蔗糖溶液到锥形瓶中,并各加入 $\text{CaCO}_3@ZL$,控制吸附剂与溶液液质比为1:1(g/L)。30℃下恒温振荡12 h,4 000 r/min离心10 min,取上清液测定剩余酚酸浓度,并按式(1)和式(2)计算吸附容量和吸附率^[14]。

$$q = \frac{V(C_0 - C)}{m}, \quad (1)$$

$$R = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\%, \quad (2)$$

式中:

V ——酚酸蔗糖溶液体积,L;

C_0 ——酚酸初始质量浓度,mg/L;

C ——吸附结束后溶液中酚酸质量浓度,mg/L;

q ——吸附后吸附剂的吸附容量,mg/g;

m ——吸附试验吸附剂添加量,g;

R ——酚酸吸附率,%。

1.2.5 吸附材料对比试验 取质量浓度为50 mg/L、pH

为 7.0 的酚酸蔗糖溶液加入到锥形瓶中,然后分别加入沸石和 $\text{CaCO}_3@\text{ZL}$,控制吸附剂添加量为 1 g/L。30 °C 下恒温振荡 12 h,4 000 r/min 离心 10 min,取上清液测定剩余酚酸浓度并计算吸附容量。

1.2.6 吸附时间对酚酸吸附效果的影响 取质量浓度为 50 mg/L、pH 为 7.0 的酚酸蔗糖溶液加入到锥形瓶中,并各加入 $\text{CaCO}_3@\text{ZL}$,控制吸附剂添加量为 1 g/L。恒温振荡后,4 000 r/min 离心 10 min,取上清液测定剩余酚酸浓度并计算吸附容量。

1.2.7 初始浓度对酚酸吸附效果的影响 取一系列不同质量浓度、pH 为 7.0 的酚酸蔗糖溶液加入到锥形瓶中,并各加入 $\text{CaCO}_3@\text{ZL}$,控制吸附剂添加量为 1 g/L。恒温振荡 12 h,4 000 r/min 离心 10 min,取上清液测定剩余酚酸浓度并计算吸附容量。

1.2.8 再生性能试验 称取 0.1 g 吸附后回收并干燥后的 $\text{CaCO}_3@\text{ZL}$ 加至 100 mL 浓度为 0.1 mol/L 的氢氧化钠溶液中,通过恒温振荡进行解吸,解吸时间为 8 h,洗涤、60 °C 下干燥 12 h 完成一次再生。

1.3 数据处理

试验进行 3 次平行试验并通过 Excel 计算平均值 ± 标准差作为试验结果,通过 Origin 8.0 进行作图。

2 结果与讨论

2.1 吸附材料表征

2.1.1 红外光谱图分析 如图 1 所示,在 ZL 的红外谱图上 563,950~1 200 cm^{-1} 处的吸收峰分别是由 Si—O 键的偏振和 Al—O 键的伸缩振动造成的^[15-16],1 648,3 300~3 620 cm^{-1} 处的吸收峰均是由于沸石中的水分子中的—OH 伸缩振动引起的^[17]。负载了纳米碳酸钙的 $\text{CaCO}_3@\text{ZL}$ 红外谱图上 563,950~1 200,1 648,3 300~3 620 cm^{-1} 处的吸收峰均得以保留,说明改性过程中沸石的主要结构不变。对比 ZL 的谱图, $\text{CaCO}_3@\text{ZL}$ 在 1 436,872 cm^{-1} 处出现了来自纳米碳酸钙的特征峰^[18],说明纳米碳酸钙很好地负载到了沸石上。 $\text{CaCO}_3@\text{ZL}$

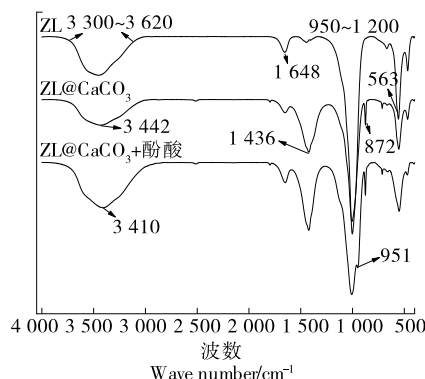


图 1 红外谱图分析结果

Figure 1 Results of infrared spectrogram analysis

吸附酚酸后,在 951 cm^{-1} 处出现了新的吸收峰,—OH 位置的最大吸收峰由 3 442 cm^{-1} 处转移至 3 410 cm^{-1} 处,说明酚酸已经成功吸附到 $\text{CaCO}_3@\text{ZL}$ 上。

2.1.2 XRD 谱图分析 如图 2 所示,ZL 谱图的 2θ 衍射角为 13.0°,21.9°,29.7°,35.8°,与沸石标准卡片(JCPDS NO.29-1185)上(200),(042),(006),(522)的晶面相对应;ZL 谱图的主要特征峰为 23.0°,29.4°,35.9°,39.4°,48.5°,分别对应于 CaCO_3 标准卡片(JCPDS NO.05-0583)上(012),(104),(110),(113),(116)晶面上的特征峰。 $\text{CaCO}_3@\text{ZL}$ 谱图上出现了沸石和碳酸钙的混合相,说明改性后纳米碳酸钙成功负载到沸石上。

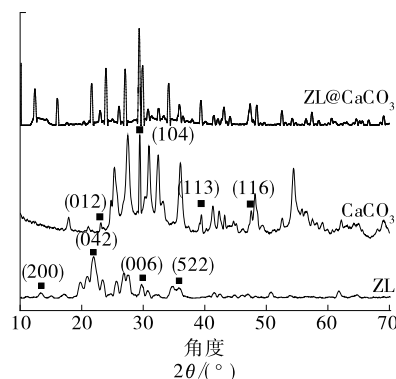


图 2 XRD 谱图分析结果

Figure 2 XRD pattern analysis results

2.2 吸附试验

2.2.1 吸附剂的等电点及 pH 对酚酸吸附性能的影响

如图 3 所示, $\text{CaCO}_3@\text{ZL}$ 的等电点为 9.8,当溶液环境的 $\text{pH} < 9.8$ 时, $\text{CaCO}_3@\text{ZL}$ 表面带正电,反之则带负电^[19]。由图 4 可知,随着蔗糖溶液的初始 pH 从 3.0 提高到 11.0, $\text{CaCO}_3@\text{ZL}$ 对酚酸的吸附量也呈升高的趋势。初始 $\text{pH} < 4$ 时, $\text{CaCO}_3@\text{ZL}$ 对酚酸吸附性能较差,可能是由于 $\text{CaCO}_3@\text{ZL}$ 表面的碳酸钙在酸性条件下溶解造成的。酚酸中的羧基基团在 $\text{pH} > 4.3$ 时主要以带负电的

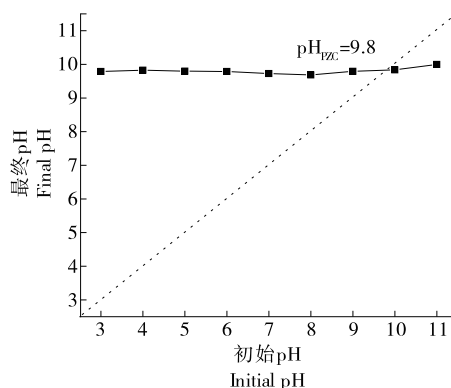


图 3 $\text{CaCO}_3@\text{ZL}$ 的等电点

Figure 3 Isoelectric point of $\text{CaCO}_3@\text{ZL}$

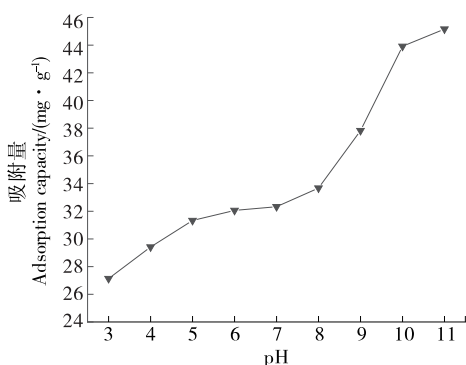


图 4 pH 对酚酸吸附性能的影响

Figure 4 Effects of pH on adsorption property of phenolic acid

羧酸根形式(—COO^-)存在^[3],所以在蔗糖溶液的初始 pH 趋向于 $\text{CaCO}_3@\text{ZL}$ 的等电点 9.8 的过程中, $\text{CaCO}_3@\text{ZL}$ 表面带的正电荷增多,对带负电的酚酸吸附能力增强。溶液的 pH 从 9.8 提高到 11.0 过程中, $\text{CaCO}_3@\text{ZL}$ 对酚酸的吸附性能进一步提高,可能是酚酸长时间在高碱性环境下分解造成的。在白砂糖生产中蔗汁的 pH 常控制在 7.0 左右,选择 pH 7.0 进行后续试验。

2.2.2 吸附材料对比试验 如图 5 所示,改性前沸石对酚酸吸附量较低,为 27.51 mg/g;改性后的 $\text{CaCO}_3@\text{ZL}$ 增加到 38.61 mg/g。改性后的吸附量提高了 40.34%,说明沸石的改性是有意义的。

2.2.3 吸附时间对酚酸吸附性能的影响与吸附动力学研究 吸附时间是影响 $\text{CaCO}_3@\text{ZL}$ 对蔗糖溶液中酚酸的关键因素之一。如图 6 所示,不同初始质量浓度下, $\text{CaCO}_3@\text{ZL}$ 对酚酸的吸附量随吸附时间的延长均呈升高的趋势,达到吸附平衡后吸附量不再变化,这与其他研究者^[7, 9]的结果一致。吸附初期(吸附时间 <30 min),吸附速率较快,吸附曲线较陡,因为这个时期 $\text{CaCO}_3@\text{ZL}$ 上对酚酸的空余吸附位点较多,溶液中的酚酸浓度相对

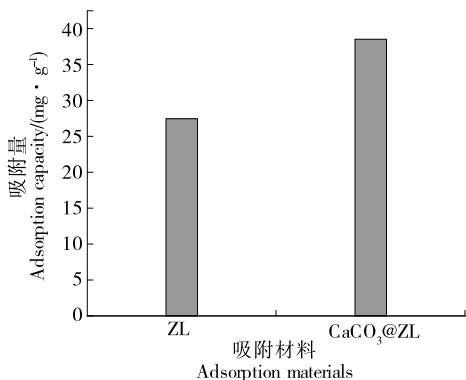


图 5 吸附材料对比试验结果

Figure 5 Comparative experimental results of adsorption materials

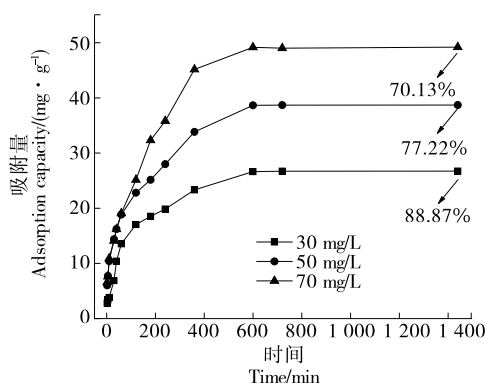


图 6 吸附时间对酚酸吸附性能的影响

Figure 6 Effects of the adsorption time on the adsorption performance of phenolic acid

较高, $\text{CaCO}_3@\text{ZL}$ 对酚酸有着较快的吸附速度。随着吸附进行,空余吸附位点减少,从而导致吸附速度降低,吸附曲线斜率减小。吸附 600 min 后酚酸的吸附速率与解吸速率达到一致, $\text{CaCO}_3@\text{ZL}$ 的吸附容量不变,吸附到达平衡阶段。从平衡吸附量分析,初始质量浓度为 35, 50, 70 mg/L 的酚酸溶液的平衡吸附量分别为 26.66, 38.61, 49.06 mg/g, 吸附率为 88.87%, 77.22%, 70.13%, 说明酚酸初始质量浓度提高会使得 $\text{CaCO}_3@\text{ZL}$ 平衡吸附量提高,但是吸附率下降。

为了进一步探讨 $\text{CaCO}_3@\text{ZL}$ 对酚酸的吸附机理,使用准一级、准二级动力学和颗粒内扩散模型^[3-4]对图 6 的试验结果进行拟合,所得结果见图 7 和表 1。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t, \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}, \quad (4)$$

$$q_t = k_d t^{1/2} + c, \quad (5)$$

式中:

q_t —— t 时刻的吸附量, mg/g;

q_e —— t 时刻吸附平衡吸附量, mg/g;

k_1 ——准一级动力学吸附速率常数, min^{-1} ;

k_2 ——准二级动力学吸附速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$;

k_d ——颗粒内扩散速率常数, $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min}^{1/2})$;

c ——边界层的厚度。

由表 1 可知,不同浓度的吸附数据拟合模型得到的准二级模型的相关系数(R^2)均大于准一级的;准二级动力学模型拟合得到的理论吸附量与试验值相较偏差更小,说明 $\text{CaCO}_3@\text{ZL}$ 对酚酸的吸附过程更符合准二级动力学模型,推测该吸附过程的速率主要由化学吸附控制^[12-13]。由内扩散模型拟合得到的图 7(b)可知, $\text{CaCO}_3@\text{ZL}$ 对酚酸的吸附过程分为三步:第一步为速率较快的酚酸在 $\text{CaCO}_3@\text{ZL}$ 表面外扩散的过程,该过程在 60 min 内;第二步为酚酸在 $\text{CaCO}_3@\text{ZL}$ 上的功能基团反应的阶段,该阶段相较于第一步速率变慢;第三步为吸附平衡阶

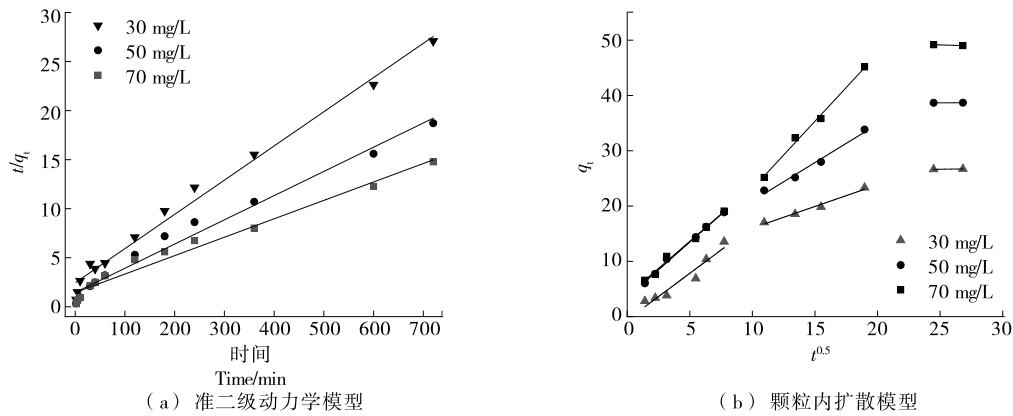


图 7 准二级动力学模型和颗粒内扩散模型拟合图

Figure 7 Fitting diagram of quasi second order kinetic model and intraparticle diffusion model

表 1 吸附动力学拟合参数

Table 1 The parameter of adsorption kinetics

质量浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$q_e \text{ exp}/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	准一级			准二级			颗粒内扩散		
		k_1	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	k_2	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	k_d	c	R^2
30	26.66	0.009 5	31.01	0.949 2	5×10^{-4}	28.74	0.988 3	1.68	0.61	0.934 1
50	38.61	0.010 3	45.94	0.930 1	4×10^{-4}	40.65	0.981 1	1.79	4.20	0.985 3
70	49.09	0.009 2	55.04	0.891 7	2×10^{-4}	53.48	0.975 4	1.95	3.80	0.989 0

段,该阶段吸附与解吸速率逐渐达到平衡, $\text{CaCO}_3 @ \text{ZL}$ 吸附率变化不大^[20-21]。内扩散模型拟合结果说明,该吸附过程可能包括了由颗粒内扩散、表面吸附和外部液膜扩散共同控制^[22]。

2.2.4 初始质量浓度对酚酸吸附性能的影响与等温吸附线研究 由图 8 可知,随着酚酸初始质量浓度的增大, $\text{CaCO}_3 @ \text{ZL}$ 对酚酸的吸附量呈增大的趋势,但是吸附率呈降低的趋势。这是因为当溶液中酚酸初始质量浓度增大,吸附过程的传质推动力也随之增大,导致吸附量增大^[11];但是 $\text{CaCO}_3 @ \text{ZL}$ 表面吸附功能基团数量有限,空余的吸附基团位点不足以完全吸附酚酸,所以当酚酸初始浓

度增大,剩余的酚酸浓度也随之增大,使得吸附率下降。

吸附等温模型拟合是常用的分析吸附过程机理的方法之一。对图 8 的试验数据使用常用的 Langmuir [式(6)]和 Freundlich [式(7)]等温线方程^[23]进行拟合,拟合得到的参数见表 2。

Langmuir 模型:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m k_L}, \quad (6)$$

Freundlich 模型:

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e, \quad (7)$$

式中:

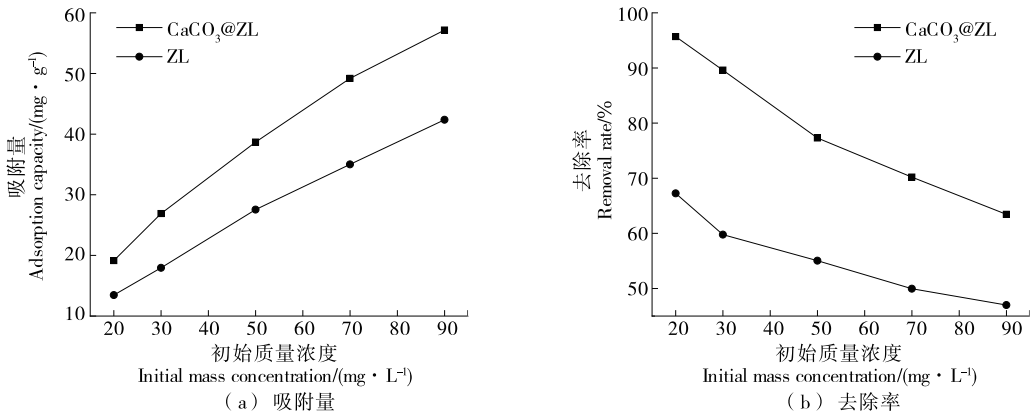


图 8 初始质量浓度对酚酸吸附性能的影响

Figure 8 Influence of initial concentration on adsorption performance of phenolic acid

C_e ——吸附平衡时酚酸的剩余浓度,mg/g;
 q_m ——吸附材料对酚酸的饱和吸附量,mg/g;
 q_e ——吸附材料对酚酸的平衡吸附量,mg/g;
 k_L ——Langmuir 方程式的常数;
 k_F ——Freundlich 方程式的常数;
 $1/n$ ——Freundlich 方程式的特征常数。

由表 2 可知,Freundlich 模型拟合 $\text{CaCO}_3@\text{ZL}$ 和 ZL 吸附酚酸的数据得到的相关系数 R^2 均大于 0.99,比 Langmuir 拟合得到的相关系数高,说明 Freundlich 模型可以更准确地描述 $\text{CaCO}_3@\text{ZL}$ 和 ZL 吸附酚酸的过程,

该吸附过程属于多分子层吸附。ZL 和 $\text{CaCO}_3@\text{ZL}$ 吸附酚酸过程的 n 参数分别为 1.701 8 和 3.312 4, $n(\text{CaCO}_3@\text{ZL})$ 介于 2 与 10 之间^[23-24],说明该过程属于优惠吸附,吸附过程易于进行,改性后的 $\text{CaCO}_3@\text{ZL}$ 相较于 ZL 对酚酸的吸附过程更易于进行,改性过程有意义。

2.2.5 再生性能研究 如图 9 所示, $\text{CaCO}_3@\text{ZL}$ 对酚酸的初次吸附量为 38.61 mg/g,再生 5 次后的酚酸吸附量为 31.04 mg/g,是初次吸附量的 80.39%。说明 $\text{CaCO}_3@\text{ZL}$ 具有较好再生性能,可以反复用于吸附去除蔗糖溶液中的酚酸溶液。

表 2 等温吸附线拟合参数

Table 2 The fitting parameters of isothermal adsorption line

吸附剂	Langmuir			Freundlich		
	$k_L/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	$q_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	k_F	n	R^2
$\text{CaCO}_3@\text{ZL}$	0.243 6	67.349 7	0.978 7	27.449 7	3.312 4	0.995 4
ZL	0.032 9	61.114 1	0.967 2	5.484 0	1.701 8	0.996 6

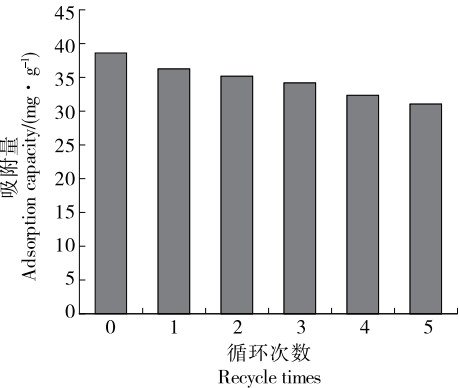


图 9 再生试验结果

Figure 9 Regeneration test results

3 结论

研究以沸石为原料,通过共沉淀法在沸石表面负载纳米碳酸钙制备纳米碳酸钙改性沸石,并用于蔗糖溶液中酚酸的吸附。通过红外和 X-衍射表征改性以及吸附试验探讨了其对酚酸的吸附特性。结果表明,改性过程成功地在沸石表面负载纳米碳酸钙制备出纳米碳酸钙改性沸石,其具有良好的再生性能。改性后的纳米碳酸钙改性沸石相对于未改性的沸石对酚酸的吸附量提高了 40.34%,在 600 min 达到吸附平衡。该吸附过程速率主要为多分子层吸附和化学吸附控制。

参考文献

[1] 范晓航. 蔗糖产业发展新模式探索[D]. 南宁: 广西大学, 2020: 20-22.
FAN X H. Exploration of new models for the development of sucrose industry[D]. Nanning: Guangxi University, 2020: 20-22.

[2] SUSANTO H, ANIS R, WIDIASA I N. Production of colorless liquid sugar by ultrafiltration coupled with ion exchange[J]. Food and Bioproducts Processing, 2016(98): 11-20.
[3] FAN S L, HUANG Z Q, ZHANG Y J, et al. Magnetic chitosan-hydroxyapatite composite microspheres: Preparation, characterization, and application for the adsorption of phenolic substances[J]. Bioresource Technology, 2019, 274: 48-55.
[4] 吴国勇, 盘艳梅, 吴海铃, 等. 载铅蒙脱石对蔗糖溶液中没食子酸的吸附特性分析[J]. 现代食品科技, 2021, 37(12): 205-214.
WU G Y, PAN Y M, WU H L, et al. Analysis of the adsorption characteristics of zirconium loaded montmorillonite for gallic acid in sucrose solution[J]. Modern Food Technology, 2021, 37(12): 205-214.
[5] 柴智慧. 精氨酸改性磁性壳聚糖用澄清剂的制备及其工艺研究[D]. 南宁: 广西大学, 2020: 15-17.
CHAI Z H. Preparation and application technology of arginine modified magnetic chitosan sugar clarifier[D]. Nanning: Guangxi University, 2020: 15-17.
[6] XIAO Y, LU H Q, SHI C R. High-performance quaternary ammonium-functionalized chitosan/grapheneoxide composite aerogel for remelt syrup decolorization in sugar refining [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 428: 132575.
[7] 田玉红, 杜丹丹, 唐婷范. 蔗糖溶液中新形成磷酸钙对单宁酸的吸附性能研究[J]. 现代食品科技, 2018, 34(7): 143-148, 122.
TIAN Y H, DU D D, TANG T F. Study on the adsorption performance of newly formed calcium phosphate on tannic acid in sucrose solution[J]. Modern Food Technology, 2018, 34(7): 143-148, 122.
[8] YANG L Y, GAO M D, WEI T C. Synergistic removal of As(V) from aqueous solution by nanoscale zero valent iron loaded with zeolite 5A synthesized from fly ash[J]. Journal of Hazardous Materials,

- 2022, 424: 127428.
- [9] BU N, LIU X, SONG S. Synthesis of NaY zeolite from coal gangue and its characterization for lead removal from aqueous solution[J]. *Advanced Powder Technology*, 2020, 31: 2 699-2 710.
- [10] 周绿山, 赖川, 王芬, 等. 多孔碳酸钙的制备及应用研究进展[J]. *化工进展*, 2018, 37(1): 159-167.
- ZHOU L S, LAI C, WANG F, et al. Research progress in the preparation and application of porous calcium carbonate [J]. *Progress in Chemical Industry*, 2018, 37(1): 159-167.
- [11] ZHOU Y C, HE Y J, XIAO X C. A novel and efficient strategy mediated with calcium carbonate-rich sources to remove ammonium sulfate from rare earth wastewater by heterotrophic *Chlorella* species[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 343: 125994.
- [12] 郭亚宁, 季军荣, 焦妍惠, 等. 机械活化重质碳酸钙制备复合碳酸钙及其对溶液中的 Cu^{2+} 离子吸附性能[J]. *化工进展*, 2023, 42(11): 5 861-5 870.
- GUO Y N, JI J R, JIAO Y H, et al. Preparation of composite calcium carbonate by mechanical activation of heavy calcium carbonate and its adsorption performance for Cu^{2+} ions in solution [J]. *Chemical Progress*, 2023, 42(11): 5 861-5 870.
- [13] ZHANG X, LU L, QIN Y Z, et al. Removal of aqueous Cr(VI) by a magnetic biochar derived from *Melia azedarach* wood [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 256: 1-10.
- [14] SARTORI D S, APARECIDA J, FIGUEIREDO C F, et al. Criegee mechanism as a safe pathway of color reduction in sugarcane juice by ozonation[J]. *Food Chemistry*, 2017, 225: 181-187.
- [15] GAO C, YU R, HUANG J. Organic-inorganic hybridized zeolite by polycardanol for ammonia-nitrogen adsorption[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2021(42): 319-327.
- [16] LIU F J, LI W, ZHOU Y S. Preparation and characterization of magnetic sodium alginate-modified zeolite for the efficient removal of methylene blue [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 629: 127403.
- [17] ZHU L, LU X, TONG S, et al. Modification of zeolite by metal and adsorption desulfurization of organic sulfide in natural gas [J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2019, 69: 102941.
- [18] WANG R F, DENG L G, LI K. Fabrication and characterization of sugarcane bagasse-calcium carbonate composite for the efficient removal of crystal violet dye from wastewater [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(17): 27 484-27 492.
- [19] 柳富杰, 吴海铃, 盘艳梅, 等. 壳聚糖改性蒙脱石对蔗糖溶液中酚酸的吸附性能研究[J]. *食品工业科技*, 2021, 42(21): 17-24.
- LIU F J, WU H L, PAN Y M, et al. Study on the adsorption performance of chitosan modified montmorillonite for phenolic acids in sucrose solution[J]. *Food Industry Technology*, 2021, 42(21): 17-24.
- [20] ZHOU X L, LIU W Z, ZHANG J, et al. Biogenic calcium carbonate with hierarchical organic inorganic composite structure enhancing the removal of Pb(II) from wastewater [J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2017, 9(41): 35 785-35 793.
- [21] 杜旭东, 唐城元, 杨小丽, 等. 生物源碳酸钙对污水中 Pb(II) 和甲基橙吸附行为的研究[J]. *无机材料学报*, 2020, 35(3): 315-323.
- DU X D, TANG C Y, YANG X L, et al. Study on the adsorption behavior of biogenic calcium carbonate for Pb(II) and methyl orange in wastewater[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, 35(3): 315-323.
- [22] LIU D M, CHEN D, ZHONG J P, et al. Facile preparation of chitosan modified magnetic kaolin by one-pot coprecipitation method for efficient removal of methyl orange[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 245: 116572.
- [23] 李安玉, 李双莉, 余碧戈, 等. 镁浸渍生物炭吸附氨氮和磷: 制备优化和吸附机理[J]. *化工学报*, 2020, 71(4): 1 683-1 695.
- LI A Y, LI S L, YU B G, et al. Magnesium impregnated biochar for adsorption of ammonia nitrogen and phosphorus: Preparation optimization and adsorption mechanism[J]. *Journal of Chemical Engineering*, 2020, 71(4): 1 683-1 695.
- [24] ZHU J Q, LI J Y, LI Y Y, et al. Adsorption of phosphate and photodegradation of cationic dyes with BiOI in phosphate-cationic dye binary system [J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 223: 15549.
- 味品, 2019(3): 175-179.
- LIU X. Research progress of controlled release of food flavor substances in hydrogels[J]. *Chinese Condiment*, 2019(3): 175-179.
- [35] 韩慧, 王志强, 李彩虹, 等. 基于电子舌的掺假羊奶快速定量预测模型[J]. *食品与机械*, 2018, 34(12): 53-56.
- HAN H, WANG Z Q, LI C H, et al. Rapid quantitative prediction model of adulterated goat milk based on electronic tongue[J]. *Food & Machinery*, 2018, 34(12): 53-56.
- [36] 于海燕, 刘新广, 李永, 等. 调味品减盐增鲜的研究进展[J]. *食品科学*, 2023, 44(5): 375-382.
- YU H Y, LIU X G, LI Y, et al. Research progress of condiment reducing salt and increasing umami[J]. *Food Science*, 2023, 44(5): 375-382.

(上接第 32 页)

- [32] 张祺玲, 徐远芳, 周毅吉, 等. 基于电子鼻(舌)分析 γ 射线和电子束辐照工艺对酱板鸭风味的影响[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2023, 41(6): 32-41.
- ZHANG Q L, XU Y F, ZHOU Y J, et al. Effects of ^{60}Co - γ ray and electron beam irradiation on the flavor of spicy salted duck based on the electronic nose (tongue)[J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 2023, 41(6): 32-41.
- [33] 范如意, 李丽华, 李金婵, 等. 粉碎技术在食品工业中的应用[J]. *现代食品*, 2018(15): 54-57.
- FAN R Y, LI L H, LI J C, et al. Application of pulverization technology in food industry[J]. *Modern Food*, 2018(15): 54-57.
- [34] 刘曦. 食品风味物质在水凝胶中的控释研究进展[J]. *中国调*